Structure de la Matière

SDM – Module Ph13

Marie Girardot

IPSA 2012/13

Plan du cours

- **Cours 1 :** La lumière, onde ou corpuscule ?
- **Cours 2 :** Les limites de la mécanique classique
- **Cours 3 :** Les bases de la mécanique quantique
- **Cours 4 :** Les atomes polyélectroniques
- **Cours 5 :** La classification périodique des éléments
- **Cours 6 :** La structure électronique des molécules

Cours 5 : La classification périodique des éléments

Sommaire

Sommaire

1 – Le tableau périodique

a) Historique

- **Antiquité :** les éléments connus sont essentiellement ceux présents à l'état natif ou de minerai
  - **Carbone :** 3 formes (suie, graphite, diamant)
  - **Soufre :** action antiseptique et dermatologique
  - **Métaux :** or, argent, fer (état natif), cuivre, étain, plomb, mercure (minerai : sulfures ou oxydes)

- **1789 : 1ère classification d'Antoine LAVOISIER** (chimiste français)
  - Concept d'élément chimique = **« substance simple »** ne pouvant être décomposée
  - **33 éléments**, classés en **4 familles** :
    - Eléments impondérables (gaz : oxygène, azote, hydrogène)
    - Non-métaux (soufre, phosphore, carbone)
    - Métaux
    - « Terres » : minerais (oxydes, sulfates) considérés comme corps simples



1 – Le tableau périodique

a) Historique

Impondérables	Non-métaux
• Lumière • Calorique • Oxygène • Azote	• Soufre • Phosphore • Carbone • Radical muriatique (chlore) • Radical fluorique • Radical boracique
Métaux	**Terres**
• Antimoine • Argent • Bismuth • Cobalt • Cuivre • Étain • Fer • Manganèse • Mercure • Molybdène • Nickel • Or • Platine • Plomb • Tungstène • Zinc	• Chaux • Magnésie • Baryte • Alumine • Silice

Extrait du « Traité de chimie »
(Lavoisier, 1789)

	NOMS NOUVEAUX.	NOMS ANCIENS CORRESPONDANTS.
Substances simples qui appartiennent aux trois règnes, et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.	Lumière	Lumière.
	Calorique	Chaleur. Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu. Matière du feu et de la chaleur.
	Oxygène	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.
	Azote	Gaz phlogistiqué. Mofette. Base de la mofette.
	Hydrogène	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
Substances simples, non métalliques, oxydables et acidifiables.	Soufre	Soufre.
	Phosphore	Phosphore.
	Carbone	Charbon pur.
	Radical muriatique	Inconnu.
	Radical fluorique	Inconnu.
	Radical boracique	Inconnu.
Substances simples, métalliques, oxydables et acidifiables.	Antimoine	Antimoine.
	Argent	Argent.
	Arsenic	Arsenic.
	Bismuth	Bismuth.
	Cobalt	Cobalt.
	Cuivre	Cuivre.
	Étain	Étain.
	Fer	Fer.
	Manganèse	Manganèse.
	Mercure	Mercure.
	Molybdène	Molybdène.
	Nickel	Nickel.
	Or	Or.
	Platine	Platine.
	Plomb	Plomb.
	Tungstène	Tungstène.
	Zinc	Zinc.
Substances simples, salifiables, terreuses.	Chaux	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie	Magnésie, base de sel d'Epsom.
	Baryte	Barote, terre pesante.
	Alumine	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
	Silice	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

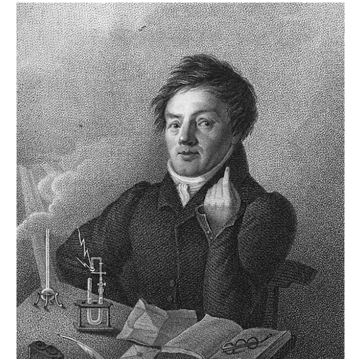
1 – Le tableau périodique

a) Historique

- **1817 : triades de Johann DÖBEREINER** (chimiste allemand)

☞ regroupement des éléments par « triades » présentant des propriétés chimiques semblables, la masse atomique de l'un étant la moyenne arithmétique des 2 autres

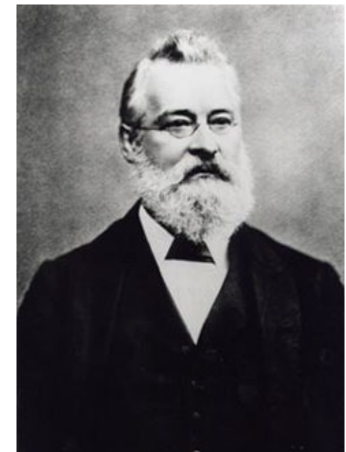
  - Strontium (M = 88 g/mol), calcium (M = 40), baryum (M = 137)
  - Brome (M = 80), chlore (M = 35,5), iode (M = 127)
  - Sodium (M = 23), lithium (M = 7), potassium (M = 39)
  - 20 triades répertoriées en 1850



- **1865 : loi des octaves** de **John NEWLANDS** (chimiste anglais)

☞ notion de **périodicité**

  - Classement par masse atomique dans un tableau à sept lignes en les arrangeant de telle sorte que leurs propriétés chimiques soient similaires par lignes
  - **« Le huitième élément, qui suit un élément donné, ressemble au premier comme la huitième note de l'octave ressemble à la première »**
  - Ne s'applique pas aux éléments au-delà du calcium
  - Loi qualifiée de compliquée, d'artificielle et de fantaisiste



1 – Le tableau périodique

a) Historique

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
1	H	F	Cl	Co & Ni	Br	Pd	I	Pt & Ir
2	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
3	Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba & V	Pb
4	B	Al	Cr	Y	Ce & La	U	Ta	Th
5	C	Si	Ti	In	Zr	Sn	W	Hg
6	N	P	Mn	As	Di & Mo	Sb	Nb	Bi
7	O	S	Fe	Se	Rh & Ru	Te	Au	Os

Tableau de John Newlands illustrant la « loi des octaves » (1865)

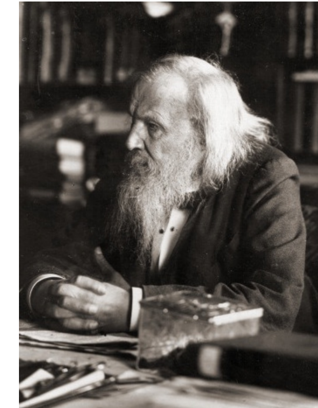
1 – Le tableau périodique

a) Historique

- **1869 : classification périodique de Mendeleïev** (chimiste russe)

☞ précurseur du tableau périodique actuel

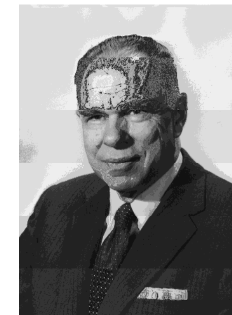
  - 63 éléments connus
  - Ordre croissant de masse atomique
  - **Périodicité des propriétés chimiques**
  - **Prédiction de l'existence de certains éléments et de leurs propriétés**
  - Incohérence pour certains éléments (tellure) : réarrangement sans tenir compte de la masse atomique expérimentale



- **1913 : classification par numéro atomique** (Henry Moseley, physicien anglais)



- **1944 : disposition moderne du tableau périodique** (Glenn Seaborg, physicien américain)
  - Rangées horizontales (périodes) et colonnes verticales (familles chimiques)
  - Concept des actinides



1 – Le tableau périodique

b) Tableau périodique actuel

A T=0 °C et p = 1 atm :

- **Numéro atomique rouge :** gazeux
- **Numéro atomique bleu :** liquide
- **Numéro atomique noir :** solide

- **Bordure continue grise :** élément présentant un ou plusieurs isotopes stables
- **Bordure en tirets noirs :** éléments apparaissant naturellement lors de la désintégration radioactive d'autres éléments
- **Bordure en pointillés bleus :** éléments artificiels

Tableau périodique des éléments

> / V	1 I A	2 II A	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 I B	12 II B	13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 VIII A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Métalloïdes	Non-métaux	Halogènes	Gaz nobles
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition	Métaux pauvres
	Lanthanides	Actinides	

1 – Le tableau périodique

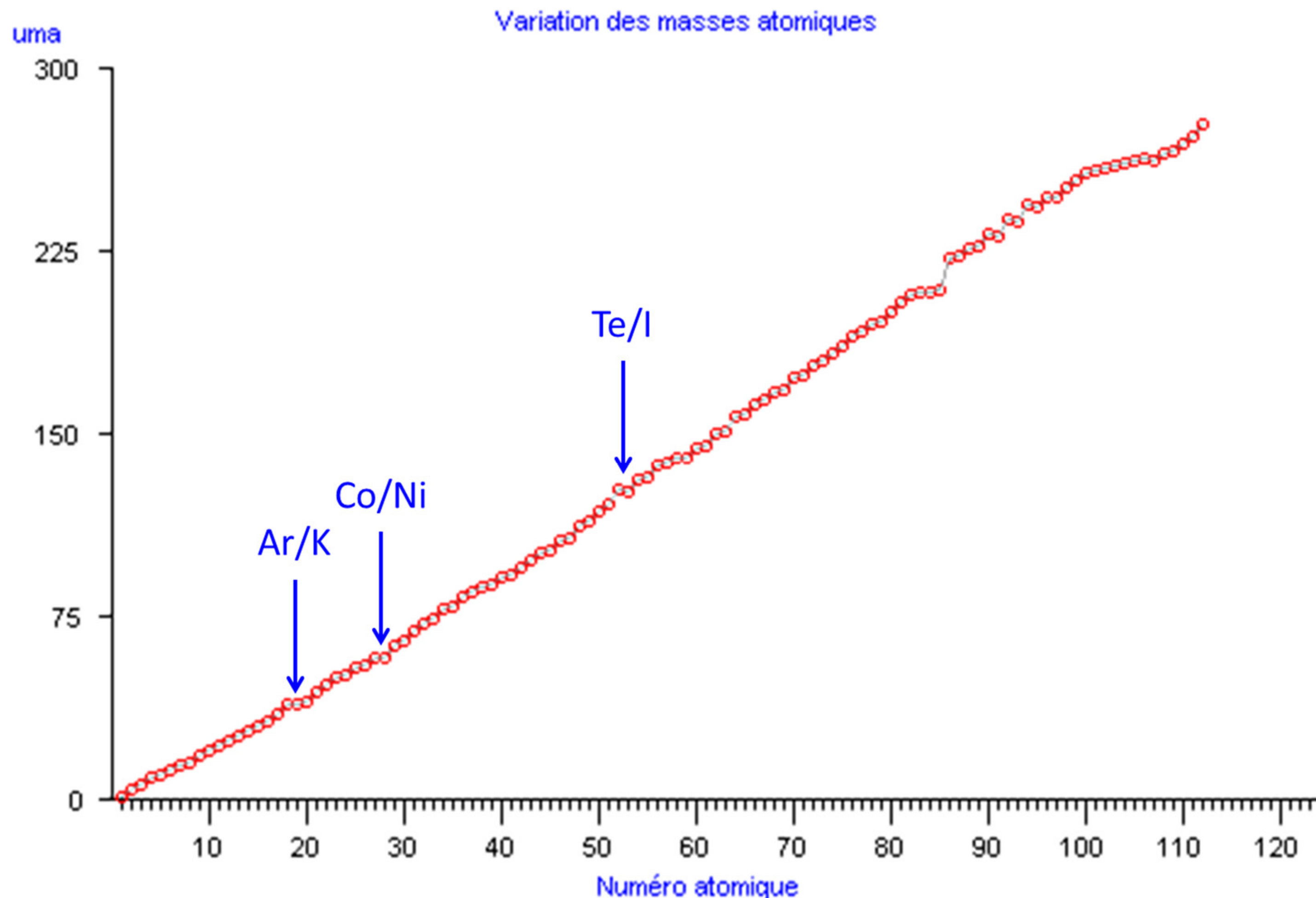
b) Tableau périodique actuel

- **Caractéristiques :**
  - Classement par **numéro atomique (Z) croissant**
  - 118 éléments (94 à l'état naturel)
  - **18 colonnes (familles) et 7 lignes (périodes)**

- Généralement, la **masse atomique** augmente avec le numéro atomique ; dans le cas contraire on dit qu'il y a **inversion** ($_{18}Ar/_{19}K$, $_{27}Co/_{28}Ni$, $_{52}Te/_{53}I$). Les inversions s'expliquent par l'existence de certains **isotopes** (même Z mais nombre de neutrons différent)

1 – Le tableau périodique

b) Tableau périodique actuel



1 – Le tableau périodique

c) Lignes ou périodes

- Les **périodes** sont constituées par les éléments contenus dans une **ligne** du tableau. Il y a **7 périodes**. Le numéro d'ordre de la période correspond au **nombre quantique principal n**.

Période	1	2	3	4	5	6	7
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	32
Couche de valence	1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 4p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p

- Les éléments d'une même période ont des **propriétés chimiques très différentes**.

1 – Le tableau périodique

d) Colonnes ou familles

- Les éléments d'une même **colonne** ont la **même structure électronique externe** et possèdent donc des **propriétés chimiques semblables** : ils constituent une **famille**.

- **4 blocs : s, p, d et f** correspondant respectivement au remplissage des sous-couches s, p, d et f

1 – Le tableau périodique

d) Colonnes ou familles

Colonne(s)	Famille	Configuration externe	Exemples
1	Métaux alcalins	**ns^1**	Li, Na, K…
2	Métaux alcalino-terreux	**ns^2**	Be, Mg, Ca…
3 à 12	Métaux de transition	**$(n\text{-}1)d^xns^2$** avec $1 \leq x \leq 10$	Sc, Ti…Fe…Cu, Zn…Ag…Au, Hg…
13	Famille du bore	**ns^2np^1**	B, Al, Ga…
14	Famille du carbone	**ns^2np^2**	C, Si, Ge…Pb
15	Famille de l'azote	**ns^2np^3**	N, P, As…
16	Chalcogènes	**ns^2np^4**	O, S, Se, Te…
17	Halogènes	**ns^2np^5**	F, Cl, Br, I…
18	Gaz nobles (gaz rares)	**ns^2np^6** saturée → très stable	Ne, Ar, Kr, Xe, Rn **+ hélium $1s^2$ (exception)**
*	Lanthanides (terres rares)	**$4f^x$** avec $1 \leq x \leq 14$	Ce, Eu, Gd…
**	Actinides	**$5f^x$** avec $1 \leq x \leq 14$	Th, U, Pu…

1 – Le tableau périodique

d) Colonnes ou familles

Bloc s : colonnes 1 et 2 (alcalins et alcalino-terreux + H et He)

Bloc p : colonnes 13 à 18

Bloc d : colonnes 3 à 12 (métaux de transition)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
n=1	H 1																	He 2
n=2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
n=3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
n=4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
n=5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
n=6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
n=7	Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Bloc f : lanthanides et actinides

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Sommaire

2 – Périodicité des propriétés des éléments

a) Rayon atomique

- **Rayon de valence ou de Slater :**

$$r = \frac{(n^*)^2}{Z^*} a_0$$

  - r : rayon de valence (pm)
  - n* : nombre quantique apparent de la couche de valence
  - Z* : charge effective relative aux électrons de valence
  - a_0 = 53 pm : rayon de la première orbite de Bohr

- **Variation dans le tableau périodique :**

  - Sur une **période** (de gauche à droite) : n* constant, Z* augmente (Z augmente et écrantage quasi-constant)

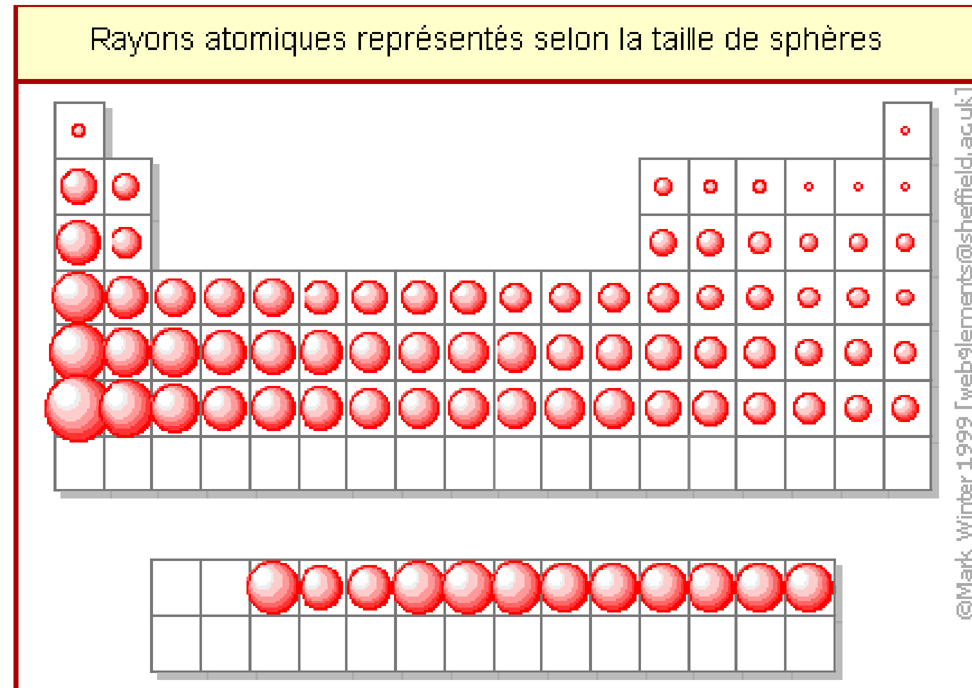
    ☞ **r diminue**

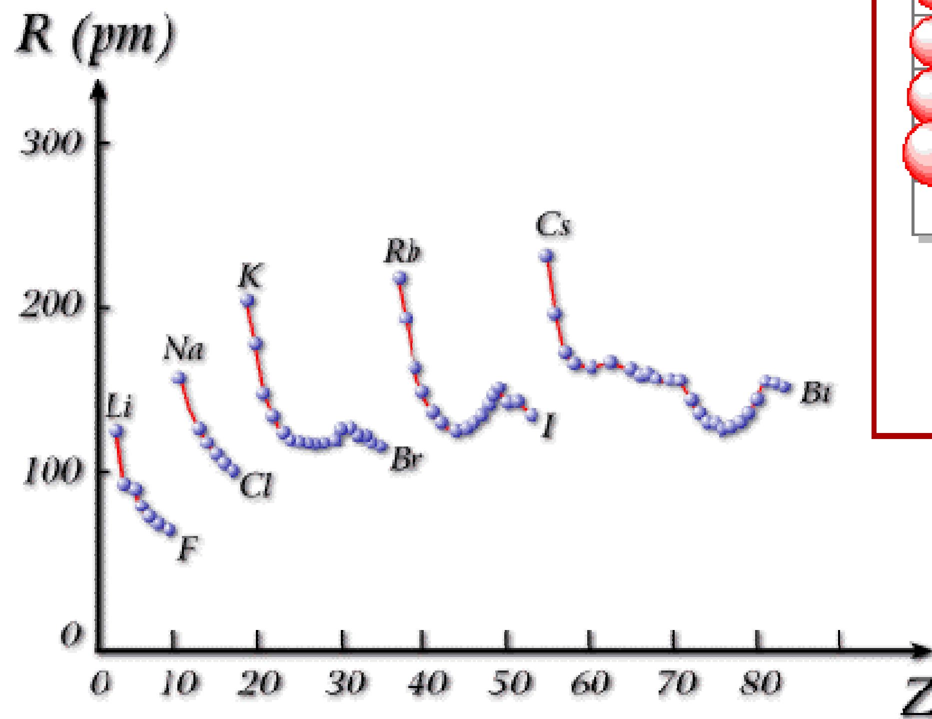
  - Sur une **colonne** (de haut en bas) : n* augmente, Z* quasi-constant (la charge et l'écrantage augmentent)

    ☞ **r augmente**

2 – Périodicité des propriétés des éléments

a) Rayon atomique

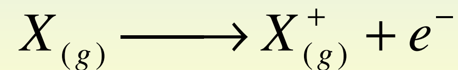




2 – Périodicité des propriétés des éléments

b) Energie d'ionisation

- L'**énergie d'ionisation EI** est l'énergie minimale à fournir à l'atome (sous forme gazeuse) pour lui arracher un électron de la couche de valence, selon la réaction :



$$X_{(g)} \longrightarrow X^{+}_{(g)} + e^{-}$$

$$EI(X) = E(X^{+}) - E(X)$$

- Electron libre : $E(e^{-}) = 0$

- EI est toujours **positive**

- L'énergie de l'atome et de l'ion sont déterminées dans le cadre de la méthode de Slater :

$$E_t = \sum_i p_i E_i$$

$$E_i = -13{,}6 \frac{\left(Z_i^*\right)^2}{\left(n_i^*\right)^2}$$

  - E_i : énergie de l'électron i (eV)
  - p_i : nombre d'électron d'énergie E_i
  - n^*_i : nombre quantique apparent de l'orbitale
  - Z^*_i : charge effective relative à l'électron i

2 – Périodicité des propriétés des éléments

b) Energie d'ionisation

- **Evolution dans le tableau périodique :** de manière générale l'énergie d'ionisation présente une forte **anti-corrélation avec le rayon atomique**
  - Sur une **période** (de gauche à droite) : n* constante, Z* augmente (noyau plus chargé)

    ☞ **EI augmente** (électron + difficile à arracher)
  - Sur une **colonne** (de haut en bas) : n* augmente (couche de valence plus éloignée), Z* quasi-constant

    ☞ **EI diminue** (électron + facile à arracher)

- **Couche saturée ou semi-remplie :** stabilité accrue donc **EI élevée**
  - Colonne 2 : **alcalino-terreux** (Be, Mg) ☞ **ns^2**
  - Colonne 12 : **famille du zinc** (Zn, Cd, Hg) ☞ **$(n\text{-}1)d^{10}ns^2$**
  - Colonne 15 : **famille de l'azote** (N, P, As…) ☞ **ns^2np^3**
  - Colonne 18 : **gaz nobles** (He, Ne, Ar…) ☞ **ns^2np^6**

2 – Périodicité des propriétés des éléments

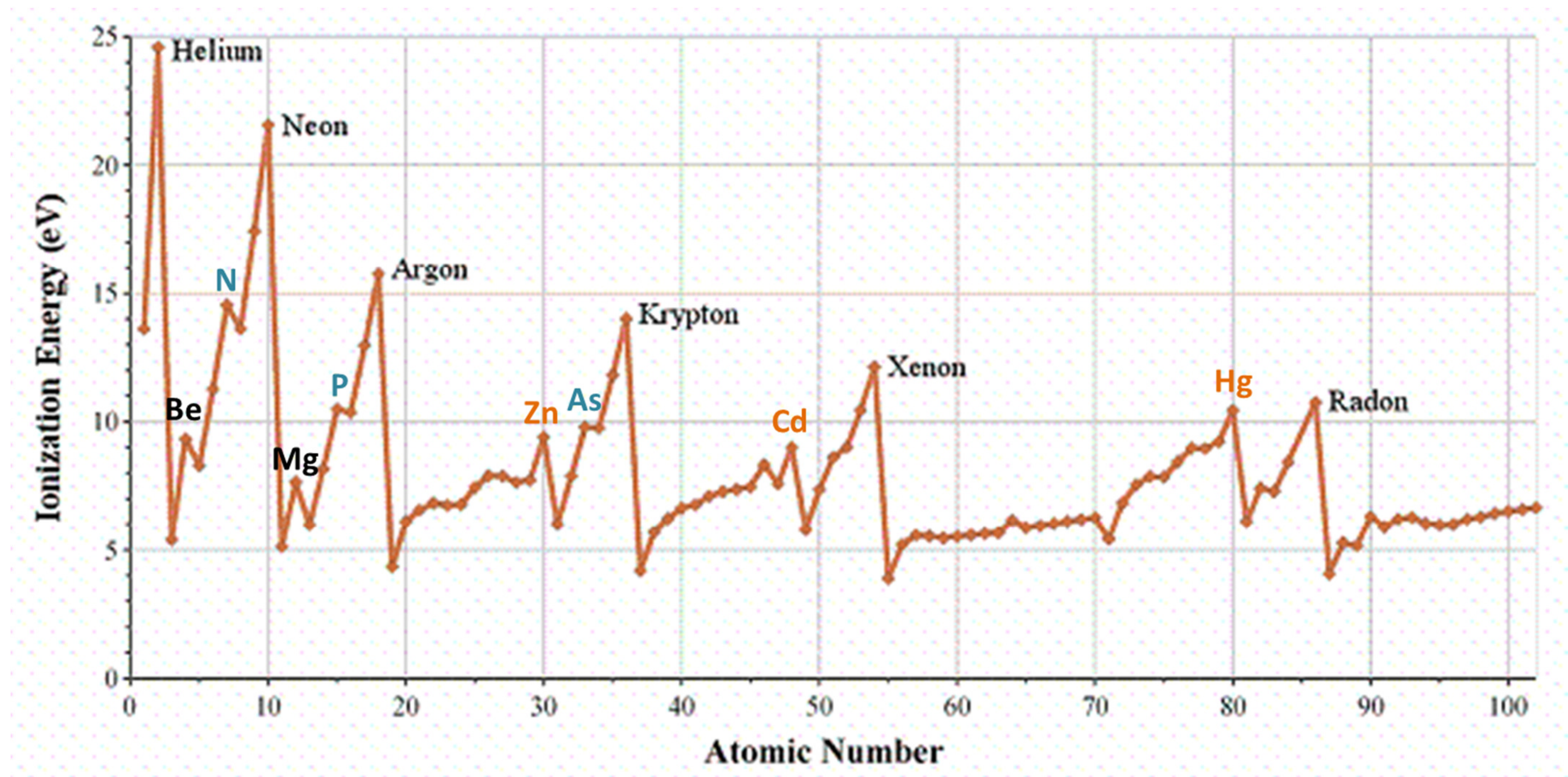
b) Energie d'ionisation

H 13,6																	He 24,59
Li 5,39	Be 9,32											B 8,3	C 11,26	N 14,53	O 13,62	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,65											Al 5,99	Si 8,15	P 10,49	S 10,36	Cl 12,97	Ar 15,76
K 4,34	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,75	Cr 6,77	Mn 7,43	Fe 7,9	Co 7,88	Ni 7,64	Cu 7,73	Zn 9,39	Ga 6	Ge 7,9	As 9,79	Se 9,75	Br 11,81	Kr 14
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,22	Zr 6,63	Nb 6,76	Mo 7,09	Tc 7,28	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,34	Ag 7,58	Cd 8,99	In 5,79	Sn 7,34	Sb 8,61	Te 9,01	I 10,45	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,21	*	Hf 6,83	Ta 7,55	W 7,86	Re 7,83	Os 8,44	Ir 8,97	Pt 8,96	Au 9,23	Hg 10,44	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,41	At	Rn 10,75
Fr 4,07	Ra 5,28	**	Rf 6	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La 5,58	Ce 5,54	Pr 5,47	Nd 5,53	Pm 5,58	Sm 5,64	Eu 5,67	Gd 6,15	Tb 5,86	Dy 5,94	Ho 6,02	Er 6,11	Tm 6,18	Yb 6,25	Lu 5,43		
**	Ac 5,17	Th 6,31	Pa 5,89	U 6,19	Np 6,27	Pu 6,03	Am 5,97	Cm 5,99	Bk 6,2	Cf 6,28	Es 6,42	Fm 6,5	Md 6,58	No 6,65	Lr 4,9		

Energie d'ionisation (eV)

2 – Périodicité des propriétés des éléments

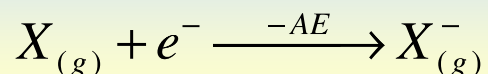
b) Energie d'ionisation



2 – Périodicité des propriétés des éléments

c) Affinité électronique

- L'**affinité électronique** est l'énergie libérée par un atome à l'état gazeux lorsqu'il capte un électron :



$$X_{(g)} + e^{-} \xrightarrow{-AE} X^{-}_{(g)}$$

$$AE = -\left(E(X^{-}) - E(X)\right)$$

- **AE > 0 :** l'atome a tendance à gagner un électron supplémentaire pour former l'anion correspondant
  - **Halogènes** (F, Cl, Br, I), colonne 17 : **ns^2np^5** ☞ AE très élevée, forte tendance à gagner un électron pour former un anion (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) et acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche

- **AE = 0 :** l'atome n'a pas tendance à gagner un électron ☞ **sous-couche saturée**
  - **Alcalino-terreux** (colonne 2) : **ns^2**
  - **Famille du zinc** (colonne 12) : **$(n\text{-}1)d^{10}ns^2$**
  - **Gaz nobles** (colonne 18) : **ns^2np^6**

- **Evolution dans la classification :** assez irrégulière, en général AE augmente quand r diminue car les électrons sont plus près du noyau (attraction plus forte)

2 – Périodicité des propriétés des éléments

c) Affinité électronique

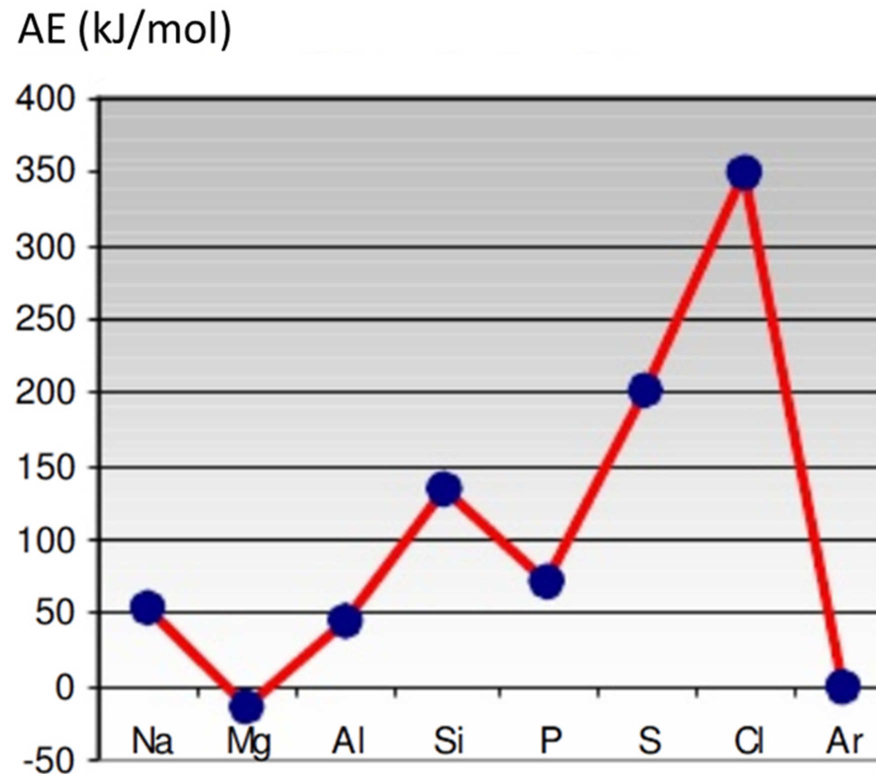
H 73																	He 0
Li 60	Be 0											B 27	C 154	N 7	O 141	F 328	Ne 0
Na 53	Mg 0											Al 43	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar 0
K 48	Ca 2	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 64	Mn 0	Fe 16	Co 64	Ni 112	Cu 118	Zn 0	Ga 29	Ge 119	As 78	Se 195	Br 325	Kr 0
Rb 47	Sr 0	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc 53	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd 0	In 29	Sn 107	Sb 103	Te 190	I 295	Xe 0
Cs 46	Ba 0	*	Hf 0	Ta 31	W 79	Re 14	Os 106	Ir 151	Pt 205	Au 223	Hg 0	Tl 19	Pb 35	Bi 91	Po 183	At 270	Rn 0
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 50		
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Tableau périodique des affinités électroniques en kJ/mol [4].

2 – Périodicité des propriétés des éléments

c) Affinité électronique

- **Evolution sur une période (n = 3) :**



2 – Périodicité des propriétés des éléments

d) Electronégativité

- L'**électronégativité χ** d'un élément est une grandeur (sans dimension) qui caractérise sa **capacité à attirer les électrons** lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

- Plus χ est grand et plus l'élément est susceptible d'attirer des électrons à lui dans une liaison chimique.

A plus électronégatif que B : $\chi_A > \chi_B$

$\Delta\chi < 0,4$	$0,4 < \Delta\chi < 1,7$	$\Delta\chi > 1,7$
		
Liaison covalente non polarisée	Liaison covalente polarisée	Liaison ionique

2 – Périodicité des propriétés des éléments

d) Electronégativité

- L'électronégativité ne peut pas être mesurée, elle doit être **calculée**. **Plusieurs échelles :** Mulliken, Pauling, Allred-Rochow, Parr, Haney-Smith…

- **Echelle de Mulliken :** moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique

$$\chi = \alpha\left(\frac{EI + AE}{2}\right)$$

  - $\alpha = 0{,}317\ eV^{-1}$
  - EI : énergie d'ionisation (eV)
  - AE : affinité électronique (eV)

- **Echelle d'Allred-Rochow :** force électrostatique entre le noyau de l'atome et un électron

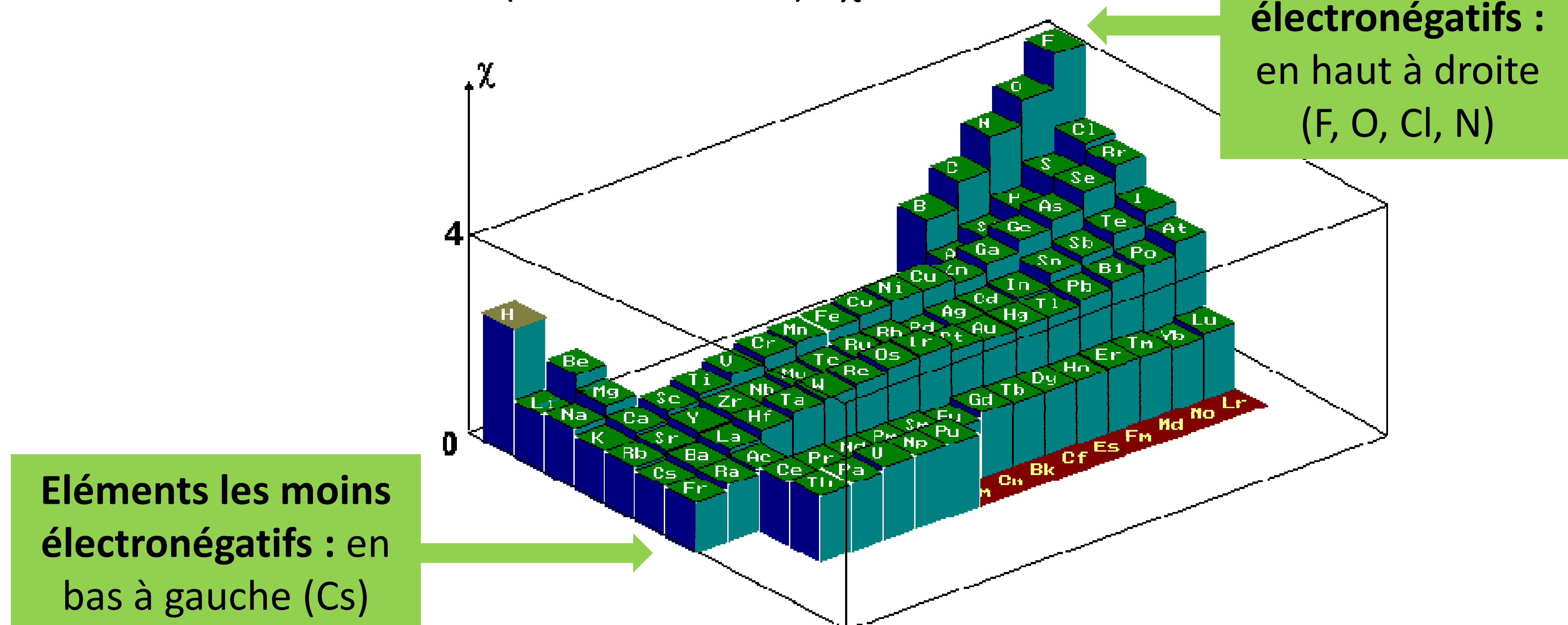
$$\chi = 3590\frac{Z^*}{r^2} + 0{,}744$$

  - Z* : charge effective
  - r : rayon covalent (pm)

2 – Périodicité des propriétés des éléments

d) Electronégativité

- **Evolution dans la classification périodique :** inverse du rayon atomique, même évolution que EI
  - Sur une **période** (de gauche à droite) : χ augmente
  - Sur une **colonne** (de haut en bas) : χ diminue



2 – Périodicité des propriétés des éléments

e) Pouvoir polarisant

- Le **pouvoir polarisant** caractérise la valeur du champ électrostatique au voisinage d'un ion, liée à la densité de charge.

- Le pouvoir polarisant est **proportionnel à Ze/r^2**
  - Ze : charge de l'ion (C)
  - r : rayon ionique (m)

- **Cations :** pouvoir polarisant d'autant plus grand que le cation est petit et fortement chargé
- **Anions :** pouvoir polarisant faible à cause de leur rayon ionique élevé

- **Conséquence :** en solution aqueuse, les ions **s'hydratent** (liaison électrostatique avec des molécules d'eau) ; + le pouvoir polarisant est élevé, + le nombre de molécule d'eau entourant l'ion est grand

Fin du cours n°5